

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: April 9, 2003

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2003-104774

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 19, 2003

Commissioner,
Patent Office Yasuo IMAI
(seal)

Certificate No. 2003-3105897

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 9日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-104774
Application Number:

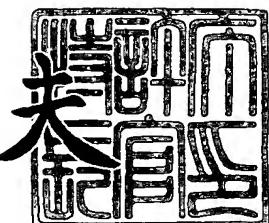
[ST. 10/C] : [JP 2003-104774]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):
松下電器産業株式会社

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康





【書類名】 特許願
【整理番号】 P021492
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C09D183/04
H01L 21/316

【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 19 松下電器産業株式
会社 半導体事業本部プロセス開発センター内
【氏名】 中川 秀夫

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100099623**【弁理士】****【氏名又は名称】** 奥山 尚一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100096769**【弁理士】****【氏名又は名称】** 有原 幸一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107319**【弁理士】****【氏名又は名称】** 松島 鉄男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100114591**【弁理士】****【氏名又は名称】** 河村 英文**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 086473**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0002048**【プルーフの要否】** 要

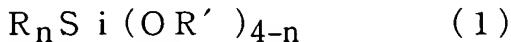


【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜及び半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

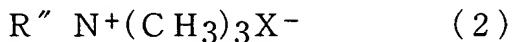


(上式中、Rは置換基を有してよい炭素数1～8の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、Rが複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R'は炭素数1～4のアルキル基を表し、R'が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、nは0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と、界面活性剤と、更に非プロトン性極性溶媒とを含むことを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項2】 上記界面活性剤が、溶解することによりミセルを形成することが可能な上記第四級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 上記第四級アンモニウム塩が、下記一般式(2)



(上式中、R''は炭素数8～20の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、Xは陰イオンを形成可能な原子または官能基を表す。)

で表されるアルキルトリメチルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項4】 上記非プロトン性極性溶媒が、比誘電率20以上を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項5】 上記非プロトン性極性溶媒が、アセトニトリルと、プロピオニトリルと、イソブチロニトリルと、N-メチルピロリドンと、N,N-ジメチルホルムアミドと、N,N-ジメチルアセトアミドと、ジメチルスルホキシドと、ヘキサメチルホスホルトリアミドと、ニトロベンゼンと、ニトロメタンとから

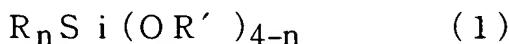
なる一群から選ばれる一以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、得られた膜から上記界面活性剤を除去する多孔質化工程とを含むことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする多孔質膜。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項9】 下記一般式(1)

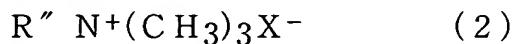


(上式中、Rは置換基を有してよい炭素数1～8の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、Rが複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R'は炭素数1～4のアルキル基を表し、R'が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、nは0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と、界面活性剤と、更に非プロトン性極性溶媒とを含む多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

【請求項10】 上記界面活性剤が、溶解することによりミセルを形成することが可能な上記第四級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項9に記載の半導体装置。

【請求項11】 上記第四級アンモニウム塩が、下記一般式(2)



(上式中、R''は炭素数8～20の直鎖又は分岐状のアルキル基を表し、Xは陰イオンを形成可能な原子または官能基を表す。)

で表されるアルキルトリメチルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の半導体装置。

【請求項12】 上記非プロトン性極性溶媒が、比誘電率20以上を有する

ことを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項13】 上記非プロトン性極性溶媒が、アセトニトリルと、プロピオニトリルと、イソブチロニトリルと、N-メチルピロリドンと、N, N-ジメチルホルムアミドと、N, N-ジメチルアセトアミドと、ジメチルスルホキシドと、ヘキサメチルホスホルトリニアミドと、ニトロベンゼンと、ニトロメタンとかなる一群から選ばれる一以上であることを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項14】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、または、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項9～13のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の形成においてはその高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂RC遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするかまたは配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体装置は高集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、デバイスサイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0003】

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウ

ムによる配線に対し、金属銅を配線として用いるデバイス構造が採用されるようになってきた。しかしこれのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となってきている。

【0004】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率2.0以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言え、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0005】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、成分が揮発した後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0006】

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルから溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

【0007】

第三の多孔質膜形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間に多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0008】

さらに第四の方法として、特許文献1には、(A) $R_1^1 m Si (OR^2)_{4-m}$ (R^1 は一価の有機基で、 m は0～2の整数)で表される成分、(B) 金属キレート化合物、及び(C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【0009】

しかしながらこれらの方にはそれぞれ大きな欠点がある。

即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0010】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題がある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、このままでは吸湿性が高く著しい膜質の劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があるので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなるという問題がある。

【0011】

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間に形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうため、多孔質膜の比誘電率を2以下にすることが困難であるという問題がある。

【0012】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)の金属キレート化合物は、(A)、(C)の両成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ちキレート成分なしで均一な溶液が形成でき、硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0013】

このような従来用いられた多孔質の形成方法に対して、界面活性剤から形成されるミセルを鋳型にして、アルミノシリケートやシリカ等を縮合させ、構造を形

成した後界面活性剤成分をか焼するかまたは溶媒抽出することによって除去し、メソ孔（直径2～50nmの細孔）サイズのチャンネル構造を有する多孔体を形成出来るということが見いだされてきた。たとえば、界面活性剤を鋳型としてポリケイ酸塩を水中で反応させる方法による方法が稻垣らによって発表されている（非特許文献1）。また、特許文献2には、界面活性剤を鋳型にしてテトラアルコキシシランを水中において酸性条件下反応させて基板上に塗布することによって1～2nmの細孔径を有するシリカ多孔体薄膜が形成されることが示されている。

【0014】

しかし、これらの方法においては、第一の方法では、粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体装置製造のために用いられる、基板上に薄膜として多孔体膜を形成することは出来ないという問題点がある。第二の方法では、薄膜状に多孔体が形成可能であるが、細孔配列方向の制御が出来ず、しかも広い面積で均一な薄膜を形成する事ができないという問題がある。

【0015】

さらに、特許文献3にはシリコンアルコキシドの酸加水分解縮合物と界面活性剤の混合物を、PHを3以下に調製し安定化したものを用いてシリカメソ多孔体薄膜を形成方法する方法が開示されている。

しかし、この場合においても、溶質濃度が規定されたために塗布膜厚を任意に制御することが困難であり実際の半導体製造プロセスに応用することは困難である。また、この溶液を水を用いて希釈した場合には、塗布膜厚の制御は可能になるものの、シリカ成分の重縮合の速度が大きくなってしまい塗布液の安定性が失われるという問題がある。

【0016】

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなってしまうために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないと言う問題を有していた。

このように半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0017】

【特許文献1】

特開2000-44875号公報

【特許文献2】

特開平9-194298号公報

【特許文献3】

特開2001-130911号公報

【非特許文献1】

J. Chem. Soc. Chem. Commun., p 680, 1993

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

以上の問題に鑑みて、本発明は、通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、かつ安定性に優れたメソポアサイズのチャンネル構造を有する多孔質膜形成用塗布液を提供することを目的とする。また、本発明はこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

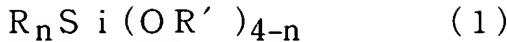
【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記多孔質膜形成用塗布液の開発を目指し鋭意検討を行った結果、半導体製造プロセスに適用可能な、メソ孔サイズのチャンネル構造を有する多孔質膜形成用組成物及び多孔質膜の製造方法に到達し、本発明を完成した。

【0020】

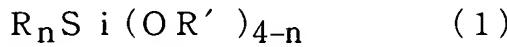
即ち、本発明は、下記一般式（1）



(上式中、Rは置換基を有してよい炭素数1～8の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、Rが複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R'は炭素数1～4のアルキル基を表し、R'が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、nは0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と、溶解することによりミセルを形成することが可能な第四級アンモニウム塩等の界面活性剤と、更に非プロトン性極性溶媒とを含む多孔質膜形成用組成物を提供する。また、本発明は、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、得られた膜から第四級アンモニウム塩等の界面活性剤を除去する多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。

本発明の半導体装置は、下記一般式(1)



(上式中、Rは置換基を有してよい炭素数1～8の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、Rが複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、R'は炭素数1～4のアルキル基を表し、R'が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なってもよく、nは0～3の整数である。)

で表されるシラン化合物の一種以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と、界面活性剤と、更に非プロトン性極性溶媒とを含む多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、

または、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるシラン化合物は、一般式（1）で表されるものである。一般式（1）中、Rは炭素数1～8の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

【0022】

一般式（1）中、R'は、炭素数1～4のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが挙げられる。一般式（1）中、nは0から3の整数である。

【0023】

一般式（1）のシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

これらシラン化合物は、加水分解縮合して重合体溶液とする。これらシラン化合物は、好ましくは、酸を触媒として酸性条件下、水の存在下加水分解縮合して

重合体溶液とする。その際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5～10倍量、より好ましくは1.0～4.0倍量が用いられる。

また、重合体溶液の合成はアルカリ条件でも行うことができ、この場合に用いる塩基としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。

加水分解縮合に酸触媒又はアルカリ触媒を用いる場合、界面活性剤が酸触媒下又はアルカリ触媒下で分解してその機能を果たせないことのないように考慮して選択する。例えば、第四級アンモニウム塩が強塩基の存在下でアミンに分解し、界面活性剤として機能しなくなることを避けることを要する。好ましい例としては、酸触媒と、溶解することによりミセルを形成することが可能な第四級アンモニウム塩との組合せが挙げられる。

なお、一般式（1）のシラン化合物を加水分解縮合して重合体溶液とする場合、水以外にもシラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコール等の溶媒を含むことができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサン等が挙げられる。水以外の溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、好ましくは0.1～10倍重量、より好ましくは0.5～2倍重量である。

【0025】

これらシランの加水分解縮合反応は通常の加水分解縮合反応に用いられる条件下で行われるが、反応温度としては通常0℃から加水分解縮合によって生成する

アルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から60℃である。

反応時間は特に限定されないが、通常10分から18時間であり、さらに好ましくは30分から3時間程度行われる。

一般式(1)のシラン化合物から得られる重合体の好ましい重量平均分量としては、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算では、500～50,000である。

【0026】

このようにして合成された重合体溶液は、これ自体としても用いられるが、さらに少量の他の成分を含有する状態でも用いることができる。他の成分の例としては、チタンの酸化物やアルミニウムの酸化物、ジルコニウムの酸化物等が挙げられ、主成分である一般式(1)のシラン化合物の重量に対して好ましくは0～20重量%である。

【0027】

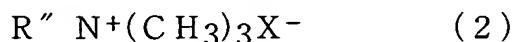
本発明で用いる界面活性剤は、好ましくは溶解することによりミセルを形成することが可能な第四級アンモニウム塩である。

本発明に用いる第四級アンモニウム塩は、この重合体溶液に添加され、溶解されることによってミセルを形成可能なものであれば特に限定しないが、一般的にカチオン性界面活性剤として用いられるものであればどのようなものであっても用いることができる。

なお、第四級アンモニウム塩等の界面活性剤をシラン化合物溶液に添加し、シラン化合物と第四級アンモニウム塩等の界面活性剤の混合溶液中で重合反応を行うこともできる。

【0028】

本発明に用いる第四級アンモニウム塩は、好ましくは、下記一般式(2)



で表されるアルキルトリメチルアンモニウム塩である。式中、R''は、炭素数8～20の直鎖又は分岐状アルキル基を表し、Xは陰イオンを形成可能な原子または官能基を表す。

第四級アンモニウム塩は、特に好ましくは、炭素数が12～18の直鎖状のア

ルキル基を一個有するトリメチルアンモニウム塩であり、このようなアンモニウム塩の例としては、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化テトラデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ギ酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、酢酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、シウ酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、メタンスルホン酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

先に得られたシラン化合物溶液又は重合体溶液に対しこれらの第四級アンモニウム塩等の界面活性剤は単に混合し攪拌することで均一に溶解するが、用いる第四級アンモニウム塩等の界面活性剤によって均一に溶解しうる最大量は異なるため、添加量は材料系によって変化する。通常、一般式（1）のシラン化合物のモル数に対して0.01～0.5モル%である。

【0030】

このようにして得られたシリコーン重合体と第四級アンモニウム塩等の界面活性剤を含有する溶液は、これ自体として塗布し加熱して薄膜とした後、焼成すると、第四級アンモニウム塩等の界面活性剤が系外へ除去されて、最終的には多孔質膜となるが、ここで用いられる塗布溶液は加水分解縮合によって生成する原料シランのアルコキシ基を構成していたアルコールと、加水分解縮合反応のために添加した水分のみが溶媒であるため塗布時の膜厚制御が難しいという問題があった。

【0031】

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、ある種の溶

媒を用いて溶液を希釈した組成物を用い、溶質濃度と塗布条件を制御することで任意の膜厚の薄膜が形成可能であり、しかもこのようにして形成された薄膜は、加熱または溶媒抽出を行って第四級アンモニウム塩等の界面活性剤成分を除去することによってメソポアサイズのチャンネル構造を有する多孔質膜とすることができることを見いだし本発明を完成した。このようにして得られた組成物は、希釈をしない組成物と比べてかえって保存安定性が高くなっていることも見いだされた。

【0032】

希釈に用いる溶媒が水の場合には、重合体の縮合速度が速くなってしまい通常室温下一夜放置程度でゲル化してしまうという現象が見られた。即ち、希釈に用いる溶媒として、たとえば水やエチレングリコールを用いた場合にはむしろ安定性が悪くなってしまい、ゲル化が早められるが、非プロトン性の溶媒を用いた場合には高分子量化が抑制され安定になる。

【0033】

ここで用いられる希釈用溶媒としては、活性水素を有しない極性溶媒、即ち、非プロトン性極性溶媒が用いられ、好ましくは比誘電率20以上、更に好ましくは比誘電率20～50を有するものである。比誘電率がこれ以下の場合は、第四級アンモニウム塩等の界面活性剤によるミセルの形成が困難になるため、チャンネル構造の形成ができず、結局は第四級アンモニウム塩等の界面活性剤の除去工程で膜の収縮が起こり多孔質膜にならないという現象が見られる場合がある。

【0034】

このような希釈用溶媒の例（カッコ内の数字は比誘電率を示す。）としては、好ましくは、アセトニトリル（37.5）、プロピオニトリル（29.7）、イソブチロニトリル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド（36.7）、N,N-ジメチルアセトアミド（37.8）、ジメチルスルホキシド（48.8）、ヘキサメチルホスホトリアミド（29.6）、ニトロベンゼン、ニトロメタン等が挙げられ、更に好ましくは、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、ニトロメタンが挙げられる。

なお、希釈用溶媒として不適当な溶媒の例としては、水（80.1）、エチレ

ングリコール（37.7）、酢酸エチル（6.02）、メチルイソブチルケトン（13.1）が挙げられる。

【0035】

以上にあげた溶媒を用い希釈することで、溶質の濃度を制御しつつ適當な回転数を用いてスピニ塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。實際の膜厚としては、通常 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。塗布方法としては、スピニコーティングに限らず、スキャン塗布等の他の方法も可能である。この際、希釈に用いる溶媒の量としては、希釈前の溶液体量に対して、好ましくは $10 \sim 500$ 体積%であり、更に好ましくは $20 \sim 300$ 体積%である。

【0036】

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ に数分加熱することで溶媒を除去する。

【0037】

このようにして形成された薄膜の多孔質化の方法としては、以下のものが挙げられる。即ち、第一の方法は、高温で加熱、か焼することによってアンモニウム塩等の界面活性剤を分解、蒸発又は昇華等することによって除去すると、除去されたアンモニウム塩等の界面活性剤が存在した空間が薄膜中の空孔となるというものである。この温度としては、アンモニウム塩等の界面活性剤が分解、蒸発又は昇華等するのに十分な温度であればどのような温度であっても用いることができるが、通常は $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で行われる。

【0038】

もう一つの方法は、溶媒によって第四級アンモニウム塩等の界面活性剤を溶解除去する方法であって、この場合は、第四級アンモニウム塩等の界面活性剤を溶解できる溶媒で、マトリックスのレジンを溶解しない溶媒であれば、どのような溶媒であっても用いることができる。このような溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、エーテル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリニアミド、ニトロベンゼン、ニトロメタン等が挙げられるが、これらの限定されるものではない。

これらの溶媒は室温で用いることも出来るが、加熱して用いることが可能である。

【0039】

このように第四級アンモニウム塩等の界面活性剤を除去する操作を施した薄膜は、非常に大きな比表面積を有し、通常 $2,000\sim4,000\text{ m}^2/\text{g}$ の値が、窒素ガスの吸着によるB E T法による表面積測定によって得られる。このことによって、非常に小さな比誘電率を示す薄膜を形成できる。本発明の多孔質膜は、自動水銀プローブを用いて測定すると、例えば $1.5\sim2.5$ 程度の比誘電率を与えることができる。

【0040】

また、このようにして得られた多孔質膜は、極めて狭い細孔分布を有し、通常 $1\sim3\text{ nm}$ であり、 3 nm を超えて殆ど空孔分布を有しないという特徴を示す。これは、ガス吸着によるB E T表面積測定によって確認できる。

細孔分布の均一さと、細孔がチャンネル構造を有することから、このようにして得られた薄膜は、膜全体に対する空孔の割合が極めて高いにもかかわらず優れた機械的強度を有し、ナノインデンテーションによる測定でハードネスとして通常 $0.5\sim1.5\text{ GPa}$ 、モジュラスとして $5.0\sim10\text{ GPa}$ 程度のものが得られる。これは、通常シロキサンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、ハードネスとして $0.05\sim2\text{ GPa}$ 、モジュラスとして $1.0\sim4.0\text{ GPa}$ 程度しか得られないことに比較し、極めて機械的強度の大きな薄膜が得られていると言える。

【0041】

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするに、配線

間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、デバイスサイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

しかしながら、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて充分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0042】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

【0043】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて充分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離をしき起こ

さす、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0044】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図を示す。

図1において、基板1は、Si基板、SOI(Si・オン・インシュレータ)基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であっても良い。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層のビア層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ(図示外)のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4、M5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0045】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16少なくとも1つ以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層(M1)の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層(V1)の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することが出来る。このように

、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減出来る。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減出来る。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されるものではない。

実施例1～6

テトラメトキシシラン30.4gと水8.0gの混合物を室温で攪拌しながら1規定塩酸0.2mlを一挙に加えた。数分後、反応液は発熱し均一溶液になった。室温で更に1時間攪拌するとやや粘稠な溶液が得られた。テトラヒドロフランを移動層とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析したところ、シロキサンのポリスチレン換算による重量平均分子量は1,250、数平均分子量は822であった。この溶液に、塩化トリメチルオクタデシルアンモニウム6.82gを加え攪拌すると均一な溶液となった。更に1時間攪拌することによって、無色透明な溶液が得られた。

これを原液とし、表1に示す所定量の溶媒を用いて希釈することにより、多孔質膜形成用組成物を得た。なお、DMFはN,N-ジメチルホルムアミド、DMAcはN,N-ジメチルアセトアミド、HMPAはヘキサメチルホスホルトリアミド、DMSOはジメチルスルホキシドを表す。

【0047】

比較例1～4

前記原液を、表1に示す所定量の水、エチレングリコール、酢酸エチル、又はエチルイソブチルケトンを用いて希釈することにより組成物を得た。

【0048】

【表1】

	原液 重量	希釈溶媒		保存安定性
		種類	重量	
実施例1	5g	アセトトリル	5g	安定 *1
実施例2	5g	フロビニトリル	5g	安定 *1
実施例3	5g	DMF	5g	安定 *1
実施例4	5g	DMAC	5g	安定 *1
実施例5	5g	HMPA	5g	安定 *1
実施例6	5g	DMSO	5g	安定 *1
比較例1	5g	水	5g	不安定 *2
比較例2	5g	エチレングリコール	5g	不安定 *2
比較例3	5g	酢酸エチル	5g	安定 *1
比較例4	5g	メチルイソブチルケトン	5g	安定 *1

*1 室温一週間後でもゲル化しなかった。

*2 室温一日でゲル化した。

【0049】

表1に示すように、比較例1～2の溶液は、室温で1日放置するとゲル化し溶媒不溶になったが、実施例1～6と比較例3～4の溶液は、室温一週間後でもゲル化せず、分子量の増加も殆ど見られなかった。

【0050】

実施例7～13

テトラメトキシシラン15.2gとメチルトリメトキシシラン13.6g、及び水7.0gの混合物を攪拌しながら1規定塩酸0.2mlを一挙に加えた。攪拌を続けると数分後激しく発熱し均一溶液になった。更に室温で1時間攪拌後、溶液をゲルパーキエーションクロマトグラフィーで分析したところ、ポリスチレン換算による重量平均分子量は1,872、数平均分子量は839であった。この溶液に塩化トリメチルヘキサデシルアンモニウム6.4gを加え、更に1時間攪拌し無色透明な均一溶液を得た。

これを原液とし、表2に示す所定量の溶媒を用いて希釈することにより、多孔質膜形成用組成物を得た。

【0051】

比較例5～7

前記原液を、表2に示す所定量の溶媒を用いて希釈することにより組成物を得た。

【0052】

【表2】

	原液 重量	希釈溶媒		保存安定性
		種類	重量	
実施例7	5g	ニトロメタン	5g	安定 *1
実施例8	5g	アセトニトリル	5g	安定 *1
実施例9	5g	フロビントリル	5g	安定 *1
実施例10	5g	DMF	5g	安定 *1
実施例11	5g	DMAC	5g	安定 *1
実施例12	5g	HMPA	5g	安定 *1
実施例13	5g	DMSO	5g	安定 *1
比較例5	5g	水	5g	不安定 *2
比較例6	5g	酢酸エチル	5g	安定 *1
比較例7	5g	メチルイソチルケトン	5g	安定 *1

*1 室温一週間後でもゲル化しなかった。

*2 室温一日でゲル化した。

【0053】

表2に示すように、比較例5の溶液は、室温で1日放置するとゲル化し溶媒不溶になったが、実施例7～13と比較例6～7の溶液は、室温一週間後でもゲル化せず、分子量の増加も殆ど見られなかった。

【0054】

実施塗布例1

実施例1の溶液を、スピンドルを用いて、2,000 rpmで1分間回転塗布して8インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い100℃1分間加熱したときの膜厚は12,600Åであった。これを150℃で1

分間加熱後、クリーンオーブンを用い窒素雰囲気下400℃で1時間加熱した。このときの膜厚は10, 200Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、自動水銀プローブを用いたCV法を用いて測定すると1.8であった。また、窒素ガス吸着による測定で比表面積を測定すると3, 100m²/gであり、細孔径の中心値は2.0nmで、3.0nmより大きな空孔は実質上存在しないことが確認された。ナノインデンターを用いて膜のモジュラスを測定したところ8.5GPaであった。

【0055】

実施塗布例2～8、10～11

実施例2～8と10～11の各溶液を塗布液として用い、実施塗布例1と同様に処理し薄膜を得た。このときの比誘電率とモジュラスを表3に示す。

【0056】

比較塗布例3

比較例3の溶液を、スピンドルコーターを用いて、1,500rpmで1分間回転塗布して8インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い100℃1分間加熱したときの膜厚は13,500Åであった。これを150℃で1分間加熱後、クリーンオーブンを用い窒素雰囲気下400℃で1時間加熱した。このときの膜厚は7,300Åであった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、自動水銀プローブを用いたCV法を用いて測定すると4.2であった。また、窒素ガス吸着による測定で比表面積を測定すると50m²/gであり、多孔質になっていないことがわかった。

【0057】

比較塗布例4

比較例4の溶液を用いて比較塗布例1と同様に処理した。その結果、得られた薄膜の比誘電率は4.0、比表面積は70m²/gの値が得られた。これにより薄膜は多孔質にはなっていないことが確認された。

【0058】

比較塗布例7

比較例7の溶液を用いて比較塗布例1と同様に処理した。その結果、得られた

薄膜の比誘電率は4.4、比表面積は80m²/gの値が得られた。これにより薄膜は多孔質にはなっていないことが確認された。

【0059】

【表3】

	塗布液	比表面積 (m ² /g)	比誘電率	モジュラス (GPa)
実施塗布例1	実施例1	3,100	1.8	8.5
実施塗布例2	実施例2	-	1.9	7.2
実施塗布例3	実施例3	-	2.0	8.0
実施塗布例4	実施例4	-	1.9	9.1
実施塗布例5	実施例5	-	1.8	7.0
実施塗布例6	実施例6	-	1.9	7.5
実施塗布例7	実施例7	-	2.0	7.2
実施塗布例8	実施例8	-	2.0	7.9
実施塗布例10	実施例10	-	2.1	8.0
実施塗布例11	実施例11	-	1.9	8.2
比較塗布例3	比較例3	50	4.2	-
比較塗布例4	比較例4	70	4.0	-
比較塗布例7	比較例7	80	4.4	-

【0060】

【発明の効果】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いると、容易に、任意に制御された膜厚で、安定性に優れたメソポアサイズのチャンネル構造を有する多孔質膜を製造できる。この多孔質膜は、低い誘電率を有し、密着性、膜の均一性、機械的強度に優れる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

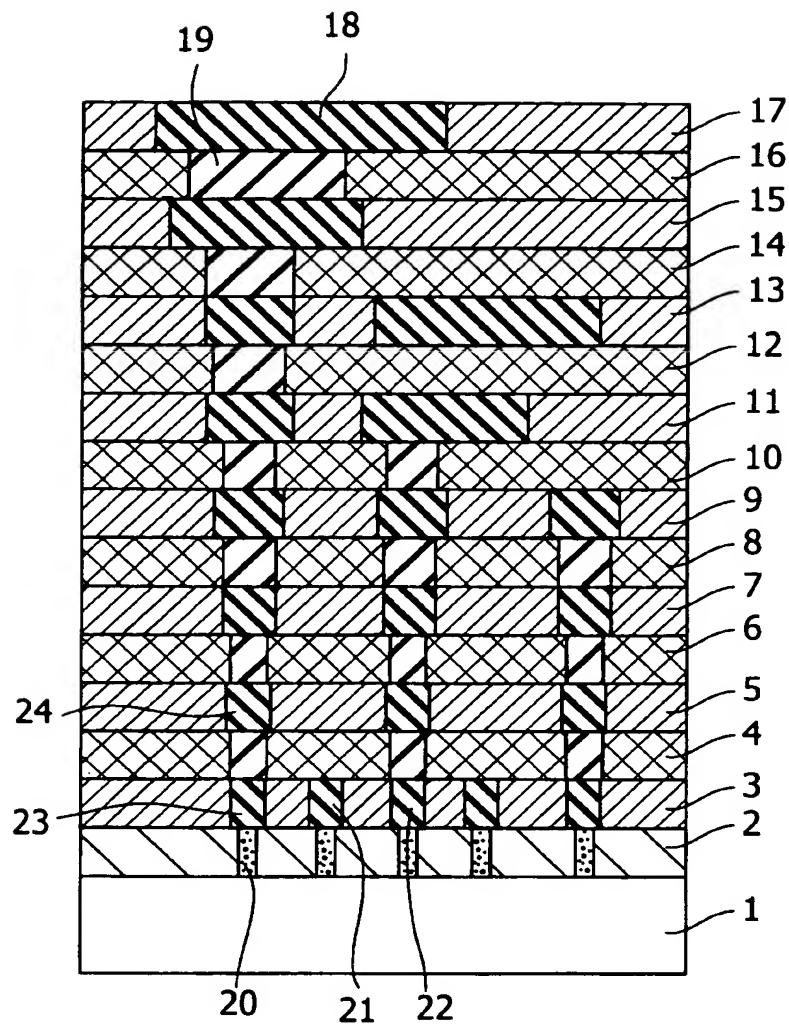
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層 (M 1) の層間絶縁膜
- 4 ビア層 (V 1) の層間絶縁膜
- 5 配線層 (M 2) の層間絶縁膜
- 6 ビア層 (V 2) の層間絶縁膜
- 7 配線層 (M 3) の層間絶縁膜
- 8 ビア層 (V 3) の層間絶縁膜
- 9 配線層 (M 4) の層間絶縁膜
- 10 ビア層 (V 4) の層間絶縁膜
- 11 配線層 (M 5) の層間絶縁膜
- 12 ビア層 (V 5) の層間絶縁膜
- 13 配線層 (M 6) の層間絶縁膜
- 14 ビア層 (V 6) の層間絶縁膜
- 15 配線層 (M 7) の層間絶縁膜
- 16 ビア層 (V 7) の層間絶縁膜
- 17 配線層 (M 8) の層間絶縁膜
- 18 金属配線
- 19 ビアプラグ
- 20 コンタクトプラグ
- 21 金属配線
- 22 金属配線
- 23 金属配線
- 24 金属配線

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、かつ安定性に優れたメソポアサイズのチャンネル構造を有する多孔質膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ で表されるシラン化合物の一種以上を加水分解縮合して得られる重合体を含む溶液と、界面活性剤と、更に非プロトン性極性溶媒とを含む多孔質膜形成用組成物を提供する。また、この多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、得られた膜から界面活性剤を除去する多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法、さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-104774
受付番号	50300584323
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月 9日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-104774

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28 番地の 1 信越化
学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 笹子 勝

【その他】 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事
務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真
市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内と記
載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに
、変更訂正いたします。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-104774
受付番号	50300608566
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成15年 4月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月14日

次頁無

出証特2003-3105897

特願 2003-104774

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社

特願2003-104774

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社